

534,876

Rec'd PCT/PTO 12 MAY 2005

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年6月3日 (03.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/046242 A1

(51) 国際特許分類: C08L 51/06, 23/00, C08K 5/20, 5/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP2002/011934

(22) 国際出願日: 2002年11月15日 (15.11.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本油脂株式会社 (NOF CORPORATION) [JP/JP]; 〒150-0013 東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 杉浦基之 (SUGIURA, Motoyuki) [JP/JP]; 〒446-0051 愛知県安城市箕輪町正福田102 Aichi (JP). 内田均 (UCHIDA, Hitoshi) [JP/JP]; 〒444-0834 愛知県岡崎市柱町神明7番地の1 Aichi (JP). 高村真澄 (TAKAMURA, Masumi) [JP/JP]; 〒475-0833 愛知県半田市花園町5-4-6 Aichi (JP). 山田倫久 (YAMADA, Michihisa) [JP/JP]; 〒477-0032 愛知県東海市加木屋町東大堀18-2 Aichi (JP).

(74) 代理人: 恩田博宣 (ONDA, Hironori); 〒500-8731 岐阜県岐阜市大宮町2丁目12番地の1 Gifu (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: GRAFT COPOLYMER COMPOSITION, THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME, AND MOLDED OBJECT

(54) 発明の名称: グラフト共重合体組成物、それを含有する熱可塑性樹脂組成物、及び成形体

(57) Abstract: A graft copolymer composition which gives a molding retaining a satisfactory appearance over long and from which a molding less apt to be worn, marred, or bent can be easily molded. The graft copolymer composition comprises a graft copolymer of a multiphase structure as the main component and a lubricant comprising a fatty acid amide or alkylene oxide derivative. The graft copolymer comprises olefin polymer segments (a) and vinyl polymer segments (b), wherein particles of the segments of one polymer are dispersed in the segments of the other polymer. The particles have a diameter of 0.001 to 10 µm. The vinyl polymer segments (b) are formed from a polar vinyl monomer.

(57) 要約: 長期にわたり成形体の外観が良好で、摩耗しにくく、傷つきにくく、屈曲しにくい成形体を容易に成形可能なグラフト共重合体組成物。グラフト共重合体組成物は、主成分としての多相構造型のグラフト共重合体と、脂肪酸アミド又はアルキレンオキサイド誘導体からなる滑剤とを含有する。グラフト共重合体は、オレフィン系重合体セグメント (a) とビニル系重合体セグメント (b) とからなり、一方のセグメントの粒子が他方のセグメント中に分散されている。粒子の直径は0.001~10 µmであり、ビニル系重合体セグメント (b) は、極性を有するビニル系単量体から形成される。

WO 2004/046242 A1

明細書

グラフト共重合体組成物、それを含有する熱可塑性樹脂組成物、及び成形体

[技術分野]

本発明は、長期にわたり外観が良好で、摩耗しにくく、傷つきにくく、屈曲しにくい成形体を容易に成形可能なグラフト共重合体組成物及びそれを含む熱可塑性樹脂組成物、並びにその成形体に関する。

[背景技術]

熱可塑性樹脂の中でも、特にオレフィン系樹脂は、軽量で、リサイクルが容易で、コストパフォーマンスが高く、有毒なガスが発生しないことから、近年多く使用されてきている。

しかしながら、ポリプロピレン、ポリエチレン、及びオレフィン系エラストマーのようなオレフィン系樹脂からなる成形体は、塩化ビニル樹脂成形体と比較して、傷つきやすく摩耗しやすいという欠点があり、その欠点の改善が望まれている。

例えば、熱可塑性オレフィン系エラストマーを自動車のドアガラス用のグラスランチャネルの素材に使用する場合、グラスランチャネルの表面にナイロンフィルムが接着剤により貼りつけられる。これにより、グラスランチャネルの抵抗が低減され、ドアガラスの昇降がスムーズとなる。ところが、ナイロンフィルムは熱可塑性オレフィン系エラストマーと強く接着されず、特に高温高湿の雰囲気や溶剤噴霧等の環境下では、剥離しやすいという欠点があった。

そこで、オルガノシロキサンと高級脂肪酸アミドをオレフィン系エラストマーに添加して得られるグラスランチャネルが提案されている(特開2000-26668号公報第2頁～第3頁参照)。このグラスランチャネルでは、表面にフィルムを貼りつける必要がなく、フィルムの剥離の問題は解消された。ところが、特に高温高湿の雰囲気下において高級脂肪酸アミドが気化し、ガラスを曇らせ、車両の外観を損なわせることがあった。これはグラスランチャネルの摺動性を長期にわたり維持するために、高級脂肪酸アミドが過剰に部材表面にも存在

する状態になっており、高級脂肪酸アミドが気化しやすい状態になっていた為である。

微粒子パウダーとアルキル変性オルガノシロキサンとをオレフィン系エラストマーに添加することにより、摩耗性を向上させたドアガラスウェザーストリップが提案されている(特開2000-327848号公報第3頁参照)。しかしながら、実用的な効果を得るためには、微粒子パウダーとアルキル変性オルガノシロキサンを多量に添加する必要がある。また、オレフィン系エラストマーと添加剤との相溶性が低いため、成形部材が屈曲した場合に白化するという不具合があった。

ポリプロピレン樹脂に特定の造核剤及び滑剤を添加することにより、耐摩耗性を向上させたポリプロピレン樹脂組成物が提案されている(特開平10-53673号公報第2頁～第3頁参照)。しかしながら、ポリプロピレンの結晶性により、滑剤の効果が長期に持続しないという問題が生じている。

近年、形状の複雑なオレフィン系樹脂の成形体が製造されるようになってきている。また、コストの面からも成形工程の短縮が求められている。そのため、成形圧力の損失を低下できるような、流動性が良好で成形性に優れた材料が求められている。

そのような要求を満たすために、本出願人は熱可塑性樹脂、多相構造を有するグラフト共重合体及び潤滑剤よりなる熱可塑性樹脂組成物を提案した(特開2001-181472号公報(第1頁及び第7頁参照))。ところが、その熱可塑性樹脂組成物では、潤滑剤の極性が低く、また、潤滑剤とグラフト共重合体との相互作用が考慮されていなかったため、過剰の潤滑剤が成形体の表面に移行する場合や、潤滑剤が成形体の表面に移行しにくい場合があった。また、潤滑剤とグラフト共重合体との相溶性が不十分であるため、熱可塑性樹脂組成物の成形体は、傷つきにくさ、耐摩耗性、成形性及び耐屈曲性が低く、その外観が損なわれやすいという問題があった。

[発明の開示]

本発明の目的は、長期にわたり外観が良好で、摩耗しにくく、傷つきにくく、

屈曲しにくい成形体を容易に成形可能なグラフト共重合体組成物、それを含む熱可塑性樹脂組成物および成形体を提供することにある。

上記の目的を達成するために、本発明は、主成分としてのグラフト共重合体と、滑剤とからなるグラフト共重合体組成物を提供する。滑剤は脂肪酸アミド及びアルキレンオキサイド誘導体の少なくとも一つである。グラフト共重合体は第1の重合体セグメントの粒子が第2の重合体セグメント中に分散された多相構造を有し、粒子の直径が0.001～10 μ mである。第1の重合体セグメントが、オレフィン系重合体セグメント(a)及びビニル系重合体セグメント(b)の内的一方であり、前記第2の重合体セグメントがその他方である。ビニル系重合体セグメント(b)が、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸グリシジル、及びヒドロキシル基含有ビニル単量体からなる群より選択される少なくとも1種のビニル系単量体から形成される。

本発明は更に、主成分としてのオレフィン系熱可塑性樹脂と、グラフト共重合体組成物とを含む熱可塑性樹脂組成物を提供する。グラフト共重合体組成物は、脂肪酸アミド及びアルキレンオキサイド誘導体の少なくとも一つからなる滑剤と、第1の重合体セグメントの粒子が第2の重合体セグメント中に分散された多相構造を有する、主成分としてのグラフト共重合体とからなり、粒子の直径が0.001～10 μ mである。第1の重合体セグメントが、オレフィン系重合体セグメント(a)及びビニル系重合体セグメント(b)の内的一方であり、第2の重合体セグメントがその他方である。ビニル系重合体セグメント(b)が、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸グリシジル、及びヒドロキシル基含有ビニル単量体からなる群より選択される少なくとも1種のビニル系単量体から形成される。

本発明は更に、上記のグラフト共重合体組成物または熱可塑性樹脂組成物の成形体を提供する。

本発明は更に、グラフト共重合体組成物の製造方法を提供する。その方法は、オレフィン系重合体を水中に懸濁させて、前記オレフィン系重合体の粒子を含む懸濁液を調製する工程と、ビニル系単量体、ラジカル重合性有機過酸化物及びラジカル重合開始剤からなる溶液を前記懸濁液に加える工程と、前記ビニル系単量

体、前記ラジカル重合性有機過酸化物及び前記ラジカル重合開始剤を、前記オレフィン系重合体の粒子中に含浸させる工程と、前記オレフィン系重合体の粒子中で前記ビニル系単量体と前記ラジカル重合性有機過酸化物とを共重合して前駆体を合成する工程と、前記前駆体を溶融しつつ混合する工程とを備える。

[発明を実施するための最良の形態]

以下に、本発明について詳細に説明する。

本発明のグラフト共重合体組成物は、グラフト共重合体を主成分とし、滑剤を含有するものである。グラフト共重合体と滑剤との親和性と反親和性とのバランス、すなわち、相互作用により、滑剤の表面移行性が調整される。表面移行性の調整はリリースコントロールとも呼ばれる。

グラフト共重合体はオレフィン系重合体セグメント (a) と、ビニル系重合体セグメント (b) とからなる。一方のセグメントは、 $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ の直径を有する粒子であり、その粒子は他方のセグメント中に分散される。従って、グラフト共重合体は、微細な粒子の分散相を含む多相構造型である。

オレフィン系重合体セグメント (a) の原料樹脂であるオレフィン系重合体は、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレンと炭素数が3以上の α -オレフィンとの共重合体、 α -オレフィン単量体とビニル単量体との共重合体、エチレン系共重合ゴム、ジエン系ゴムまたはポリイソブチレンゴム等のゴムが挙げられる。これらは1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。

炭素数が3以上の α -オレフィンとしては、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、1-デセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン及びこれらの混合物等が挙げられる。

エチレン系共重合ゴムとしては、例えばエチレン-プロピレン共重合ゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム、エチレン-オクテン共重合ゴム等が挙げられる。

オレフィン系重合体セグメント (a) の原料であるオレフィン系重合体の極限粘度 $[\eta]$ (デカリン中、 135°C で測定) は、生産性から $0.1 \sim 40 \text{ dl/g}$

の範囲が望ましく、 $0.2 \sim 3.2 \text{ dl/g}$ であることがより望ましい。

ビニル系重合体セグメント (b) を形成するビニル系単量体は、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸アルキルエステル、(メタ) アクリル酸グリシジル及びヒドロキシル基含有ビニル単量体からなる群より選択される少なくとも1種の単量体を含む。これらの単量体は比較的高い極性を有する。そのため、これらのビニル系単量体から形成されたグラフト共重合体は比較的高い極性を有するので、滑剤との親和性が高い。従って、グラフト共重合体と滑剤との相互作用は比較的に強い。

尚、本明細書では、アクリル及びメタクリルの総称として(メタ) アクリルを使用する。

(メタ) アクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸と炭素数1～20のアルキルアルコールとから形成されるアクリル酸エステル(例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル等)、及び、メタクリル酸と炭素数1～20のアルキルアルコールとから形成されるメタクリル酸エステル(例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等)が含まれる。ヒドロキシル基含有ビニル単量体としては、3-ヒドロキシ-1-プロペン、4-ヒドロキシ-1-ブテン、シス-1, 4-ジヒドロキシ-2-ブテン、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-ヒドロキシプロピル、クロトン酸2-ヒドロキシエチル等が挙げられる。これらの中でも、滑剤との相互作用が大きく、滑剤の表面移行性を調整しやすい点から、アクリル酸ブチル、メタクリル酸、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピルが好ましい。

ビニル系重合体セグメント (b) を形成するビニル系単量体は、前記した比較的高い極性を有する単量体と、非極性又は比較的低い極性を有するビニル単量体とを含有することが望ましい。比較的高い極性を有する単量体と、非極性又は比較的低い極性を有するビニル単量体とを併用することにより、親和性と反親和性とのバランスを調整して、滑剤の表面移行性を調整することができる。

非極性又は比較的低い極性を有するビニル単量体として具体的には、例えばスチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルス

チレン等のビニル芳香族単量体； α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン等の α -置換スチレン；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

ビニル系重合体セグメント（b）を形成するビニル系重合体の重量平均分子量は、THF中、スチレン換算によるGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフ）測定値で、1000～2000000、好ましくは5000～1200000である。重量平均分子量が1000未満であると、耐熱性が低下する傾向がある。一方、重量平均分子量が2000000を超えるとグラフト共重合体の熔融粘度が高く、成形性が低下する傾向にある。

グラフト共重合体のメルトフローレート（MFR）またはメルトインデックス（MI）は好ましくは0.01～500g/10分、さらに好ましくは0.1～300g/10分、最も好ましくは1～200g/10分である。MFRはJIS 7210に規定された方法に準拠して、樹脂温度230℃、測定荷重21N（2.16kgf）の条件で測定される。MFRが0.01g/10分未満または500g/10分を超える場合、そのようなグラフト共重合体は熱可塑性樹脂との相溶性が悪く、また、成形体の外観が悪化する傾向にあるので好ましくない。

グラフト共重合体の分散相を形成するセグメント（a）又は（b）の粒子の直径が0.001 μ m未満の場合、あるいは10 μ mを超える場合、そのようなグラフト共重合体は熱可塑性樹脂にブレンドしたとき十分に分散されず、例えば外観を悪化させ、熱可塑性樹脂の剛性を損なわせる傾向にある。

グラフト共重合体は、オレフィン系重合体セグメント（a）を5～99重量%、好ましくは20～95重量%含む。言い換えると、グラフト共重合体はビニル系重合体セグメント（b）を1～95重量%、好ましくは5～80重量%含む。オレフィン系重合体セグメント（a）が5重量%未満、すなわち、ビニル系重合体セグメント（b）が95重量%を超える場合、グラフト共重合体の熱可塑性樹脂への分散性が低下し、成形体の外観が損なわれやすくなる傾向にある。逆に、オレフィン系重合体セグメント（a）が99重量%を超える場合、すなわち、ビ

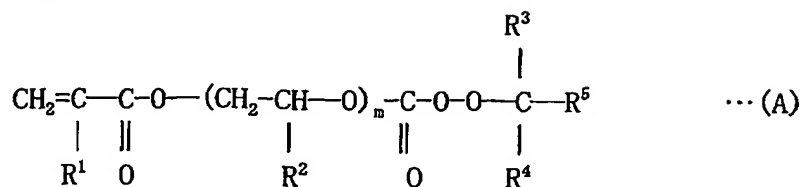
ニル系重合体セグメント (b) が 1 重量%未満の場合、熱可塑性樹脂の改良は不十分となる傾向にある。オレフィン系重合体セグメント (a) とビニル系重合体セグメント (b) の割合に応じてグラフト共重合体の極性が調整され、滑剤とグラフト共重合体との相互作用の大きさが調整される。

グラフト共重合体は、一般に知られている連鎖移動法、電離性放射線照射法等いずれのグラフト化法により製造することができる。最も好ましい製造方法は以下の方法である。

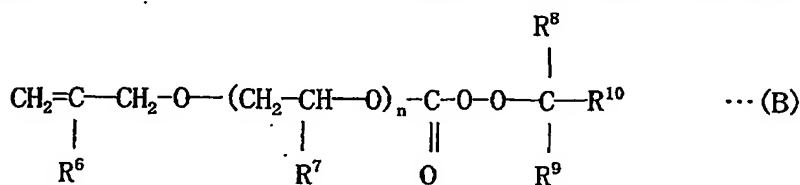
すなわち、少なくとも 1 種のビニル系単量体 1 ~ 400 重量部と、ラジカル重合性有機過酸化物 (過酸化物結合とラジカル重合性の官能基を一分子中に有する化合物) と、ラジカル重合開始剤とからなる混合溶液を調製しておく。ラジカル重合性有機過酸化物は例えば化学式 (A) または化学式 (B) で表される化合物であり、一種でも混合物でもよい。ラジカル重合性有機過酸化物はビニル系単量体 100 重量部に対して 20 重量部以下、好ましくは 0.01 ~ 15 重量部である。ラジカル重合開始剤は、10 時間半減期を得るための分解温度が 40 ~ 90 °C である。ラジカル重合開始剤は、ビニル系単量体とラジカル重合性有機過酸化物との合計 100 重量部に対して 0.01 ~ 8 重量部である。

続いて、オレフィン系重合体の粒子 100 重量部を水中に懸濁させる。そこに前記混合溶液を加え、水性懸濁液を調製する。ビニル系単量体、ラジカル重合性有機過酸化物及びラジカル重合開始剤が前記ポリオレフィン系 (共) 重合体の粒子中に含浸されるように、ラジカル重合開始剤の分解が実質的に起こらない条件で水性懸濁液を加熱する。その含浸率が添加量の 20 重量%以上、好ましくは 30 重量%以上に達した時点で、水性懸濁液の温度を上昇させる。これにより、ビニル系単量体およびラジカル重合性有機過酸化物が前記オレフィン系樹脂粒子中で共重合され、グラフト化前駆体を得られる。このグラフト化前駆体を 100 ~ 300 °C で熔融しつつ混合することにより、オレフィン系重合体セグメント (a) とビニル系重合体セグメント (b) とからなるグラフト共重合体を得られる。この方法は簡便であり、グラフト効率が高く、熱による二次的凝集が起こらないため、性能の発現がより効果的である。この方法によれば、ビニル系重合体セグメントの凝集が防止されるため、滑剤と混合されやすく相互作用しやすいグラフ

ト共重合体が得られる。



式Aにおいて、 R^1 は水素原子または炭素数1～2のアルキル基、 R^2 は水素原子またはメチル基、 R^3 及び R^4 はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基、 R^5 は炭素数1～12のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基または炭素数3～12のシクロアルキル基を示す。 m は1または2である。



式Bにおいて、 R^6 は水素原子または炭素数1～4のアルキル基、 R^7 は水素原子またはメチル基、 R^8 及び R^9 はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基、 R^{10} は炭素数1～12のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基または炭素数3～12のシクロアルキル基を示す。 n は0、1または2である。

好ましいラジカル重合性有機過酸化物は、例えば t -ブチルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート； t -ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート； t -ブチルペルオキシアリルカーボネート； t -ブチルペルオキシメタクリルカーボネートである。

以上の製造方法によって得られるグラフト共重合体では、通常オレフィン系重合体セグメント（a）が幹成分となり、ビニル系重合体セグメント（b）が枝成分となるが、製造条件によってはH型構造や不規則な構造を有するグラフト共重合体を得られる。なお、本発明のグラフト共重合体はラジカル重合性有機過酸化物を使用しなくても製造可能である。ラジカル重合性有機過酸化物を使用しない場合、グラフト共重合体と滑剤との親和性／反親和性のバランス（相互作用）を調整しにくく、滑剤の表面移行性をコントロールしにくくなる。

本発明のグラフト共重合体組成物は、グラフト共重合体または、そのグラフト化前駆体と、滑剤とを溶融しつつ混合することにより得られる。グラフト共重合

体組成物を配合した熱可塑性樹脂組成物、及びその熱可塑性樹脂組成物の成形体では、特に耐摩耗性及び傷つきにくさが改良される。滑剤によりグラフト共重合体組成物の成形性が向上する。

滑剤は極性が高く、グラフト共重合体との相互作用に優れ、滑性効果を有効に発揮できる脂肪酸アミド又はアルキレンオキサイド誘導体である。

脂肪酸アミドは炭素数10～25の脂肪酸から形成される脂肪酸アミドであって、炭素数10未満の脂肪酸では前述の効果を十分に発揮することができない。また、炭素数25を超える脂肪酸は入手が困難で実用的ではない。脂肪酸アミドとして具体的にはラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘミン酸アミド等の飽和脂肪族アミド、又はエルカ酸アミド、オレイン酸アミド、ブラシジン酸アミド、エライジン酸アミド等の不飽和脂肪酸アミド、又はメチレンビスステアリン酸アミド、メチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド等のビス脂肪酸アミド等が挙げられる。これらは1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。これらの中でエルカ酸アミド、オレイン酸アミド又はエチレンビスオレイン酸アミドが好ましい。これらの中で特に滑性に優れているオレイン酸アミドが最も好ましい。

アルキレンオキサイド誘導体としては、具体的にはポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールグリセリンエーテル、ポリエチレンルリコールジメチルエーテル等のポリエチレングリコール、ジオール及びトリオールのポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールビスフェノールAエーテル等のビスフェノールA誘導体、ポリ（エチレングリコール-テトラメチレングリコール）、ポリエチレングリコール-ポリピレングリコール等のポリアルキレングリコール誘導体、ポリエチレングリコールアリルエーテル、メトキシポリエチレングリコールアリルエーテル等のアリル化ポリエーテルが挙げられる。これらは1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。

これらのアルキレンオキサイド誘導体は、重量平均分子量100～100000であることが望ましい。重量平均分子量が100～100000であれば、グ

ラフト共重合体と適度に相互作用が見られ、滑剤の表面移行を良好に調整することができるためである。これらの中でポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコールが好ましく、特にポリエチレングリコールモノメチルエーテルがグラフト共重合体との相互作用に最も優れ、滑剤の表面移行を調整しやすいので好ましい。

グラフト共重合体組成物の製造する際の加熱温度は70℃～300℃であることが好ましい。加熱温度が70℃未満の場合、熔融が不完全となりやすく、熔融粘度が高いため、混合が不十分になり、相分離や層状剥離が現れるため好ましくない。加熱温度が300℃を超える場合、グラフト共重合体の分解が激しいため好ましくない。

グラフト共重合体はグラフト共重合体組成物中に50～99重量%の割合であることが好ましい。その割合は60～90重量%であるのが更に好ましい。従って、滑剤の占める割合は1～50重量%であることが好ましい。滑剤の割合は10～40重量%であることが更に好ましい。グラフト共重合体が50重量%未満であるとグラフト共重合体組成物の表面移行性が低下し、また、99重量%を超えると、好ましい特性が発現されない傾向にある。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、グラフト共重合体組成物とオレフィン系熱可塑性樹脂とから構成される。

オレフィン系熱可塑性樹脂としては、オレフィン系重合体セグメント(a)の原料樹脂である、ポリプロピレンやポリエチレンのようなオレフィン系重合体、エチレンと炭素数が3以上の α -オレフィンとの共重合体、 α -オレフィン単量体とビニル単量体との共重合体、エチレン系共重合ゴム、オレフィン系エラストマーなどが主に使用される。これらに、必要に応じてオレフィン系熱可塑性樹脂以外の汎用のゴム及び汎用の樹脂を配合しても良い。

炭素数が3以上の α -オレフィンとしては、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、1-デセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン及びこれらの混合物等が挙げられる。エチレン-オクテン共重合体、エチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体等が挙げられる。

エチレン系共重合ゴムとしては、例えばエチレンープロピレン共重合ゴム、エチレンープロピレンージエン共重合ゴム、エチレンーオクテン共重合ゴム等が挙げられる。

α -オレフィン単量体とビニル単量体との共重合体としては、例えばエチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーアクリル酸メチル共重合体、エチレンーアクリル酸エチル共重合体、エチレンーアクリル酸イソブチル共重合体、エチレンーアクリル酸n-ブチル共重合体、エチレンーアクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、エチレンーアクリル酸エチルー無水マレイン酸共重合体、エチレンーアクリル酸エチルーメタクリル酸グリシジル共重合体、エチレンーメタクリル酸グリシジル共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体又はそのケン化物等が挙げられる。

オレフィン系エラストマーとしては、例えば、ミラストマー（三井化学（株）製、商品名）、サントプレーン（エー・イー・エスジャパン（株）製、商品名）、住友TPE（住友化学（株）製、商品名）、キャタロイ（サンアロマー（株）製、商品名）などの市販エラストマーが挙げられる。汎用のゴムとして、例えば、スチレンーブタジエンゴム、スチレンーイソプレンゴム又はそれらの水添物等のスチレン系エラストマー、ニトリルゴム、天然ゴム、ブチルゴム（IIR）などのジエン系ゴム、ポリイソブチレンゴム等が挙げられる。汎用の樹脂として、例えばポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂等が挙げられる。1種又は2種類以上のオレフィン系熱可塑性樹脂が組み合わせて使用される。

本発明の熱可塑性樹脂組成物の製造方法について説明する。

熱可塑性樹脂組成物は、グラフト共重合体組成物とオレフィン系熱可塑性樹脂とを120℃～250℃で溶融しつつ混合することによって製造される。その温度が120℃未満の場合、溶融が不完全となり、溶融粘度が高く、混合が不十分になり、相分離や層状剥離が現れるため好ましくない。一方、250℃を超える場合、樹脂や滑剤が分解するため好ましくない。溶融しつつ混合する方法としては、押出混練、ロール混練など公知の方法が採用される。

グラフト共重合体と滑剤とオレフィン系熱可塑性樹脂とを一度に混合することにより、熱可塑性樹脂組成物を製造してもよい。この場合、オレフィン系熱可塑

性樹脂中で、グラフト共重合体と滑剤がグラフト共重合体組成物に変換される。なお、グラフト化前駆体と滑剤を溶融しつつ混合した場合、グラフト化前駆体の一部が滑剤及びオレフィン系熱可塑性樹脂と共重合してグラフト共重合体となる可能性があるが、差し支えない。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、滑剤の表面移行性のコントロール（リリースコントロール）が容易となるため、グラフト共重合体組成物と、少なくとも1種のオレフィン系熱可塑性樹脂とを予め混合し、さらに少なくとも1種のオレフィン系熱可塑性樹脂と混合することによっても得ることができる。これらのオレフィン系熱可塑性樹脂は異なる種類の物でも構わない。

熱可塑性樹脂組成物中に占めるグラフト共重合体組成物の割合は1～50重量%であることが好ましく、更に好ましくは2～30重量%である。従って、熱可塑性樹脂組成物に占めるオレフィン系熱可塑性樹脂の割合は50～99重量%であることが好ましく、更に好ましくは70～98重量%である。グラフト共重合体組成物の割合が1重量%未満であると、グラフト共重合体による特性の発現が不十分である。一方、50重量%を超えると、成形体の剛性及び耐熱性が低下し、好ましくない。

熱可塑性樹脂組成物中に占める滑剤の割合は0.01～10重量%であることが好ましく、更に好ましくは0.1～8重量%である。滑剤の割合が0.01重量%未満であると滑剤に基づく特性の発現が不十分である。一方、10重量%を超えると、表面に滑剤のブリードが生じやすく、外観の悪化しやすい成形体を得られるので好ましくない。尚、滑剤により熱可塑性樹脂組成物の成形性が向上する。

本発明の熱可塑性樹脂は多様な用途に使用可能である。特に、オレフィン系熱可塑性樹脂としてオレフィン系エラストマーを含む熱可塑性樹脂組成物は、一般の成形機による加工が可能であるので、自動車部品、家電部品及び雑貨のような柔軟性を有する製品に利用できる。自動車部品としては、例えばウェザーストリップ、グラスランチャネル、サイドモール、バンパー、泥よけなどの自動車外装材、インストルメントパネル、ドアトリム等の自動車内装材及びそれらの表皮材、ステアリングホイール、グリップ、エアバックカバー、コンソールボックス

及びシフトレバーが含まれる。家電部品としては、電線被覆材及び紙送りロールが含まれる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、さらに本発明の要旨を逸脱しない範囲において、必要に応じてハロゲン化スチレン等のハロゲン含有化合物や燐化合物等の難燃剤、炭素繊維やマイカ、タルク等の強化充填剤、フェノール系、アミン系、チオエーテル系及びリン系の酸化防止剤、安定剤、分散剤、発泡剤、架橋剤、紫外線防止剤、着色剤、鉱物油系軟化剤などを含有させてもよい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物を一般に使用される成形機で成形することにより、所定形状の成形体を得られる。成形法としては、カレンダー加工、圧空加工、熱成形、ブロー成形、発泡成形、押出成形、射出成形、真空成形などを挙げることができる。成形体は、例えばシート、フィルム、熱成形体、中空成形体、発泡体、射出成形体、ウレタン系熱可塑性エラストマーをラミネートした成形体、又は、ウレタン塗料をグラビア印刷した多層の成形フィルムである。

本発明によれば、以下の利点を得られる。

ビニル系重合体セグメント (b) は (メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸アルキルエステル、(メタ) アクリル酸グリシジル及びヒドロキシル基を含有するビニル単量体からなる群より選択される少なくとも 1 種のビニル系単量体から形成される極性の高いものである。一方、滑剤としての脂肪酸アミド又はアルキレンオキサイド誘導体も極性の高いものである。このため、滑剤とグラフト共重合体との親和性に基づく相互作用により、滑剤はグラフト共重合体中に保持されやすくなる。従って、グラフト共重合体の内部から表面への滑剤の過剰な染み出し (ブリード) を防止することができる。

一方、グラフト共重合体のビニル系重合体セグメント (b) を形成するビニル単量体として非極性のスチレン等を併用したり、またグラフト共重合体には非極性のオレフィン系重合体セグメント (a) が含まれている。そのため、滑剤とグラフト共重合体との反親和性に基づく相互作用により、滑剤はグラフト共重合体中から表面に移行しやすくなる。この場合、グラフト共重合体の表面又はその近傍に滑剤が移行し、移行した滑剤によってグラフト共重合体表面に滑性が発現される。従って、グラフト共重合体の構成を変更することにより、滑剤の表面移行

性を調整することができる。すなわち、グラフト共重合体の各セグメントの極性を高めることにより滑剤の表面への移行を抑制し、各セグメントの極性を低くすることにより滑剤の表面への移行を促進することができる。

ビニル系重合体セグメント (b) の極性を高めることによってグラフト共重合体のガラス転移温度 (T_g) が上がるため、このガラス転移温度を指標として滑剤の表面移行性を調整することができる。

グラフト共重合体は多相構造型のものであって、一方のセグメントが他方のセグメントのマトリックス中に直径が $0.001 \sim 10 \mu m$ の微細な粒子が分散されている。分散相 (微細な粒子) 中に滑剤が含有されるので、滑剤とグラフト共重合体中のセグメントとの接触表面積が大きくなり、滑剤はグラフト共重合体と適切に相互作用する。

グラフト共重合体中のオレフィン系重合体セグメント (a) とオレフィン系熱可塑性樹脂とが同一であり、また、滑剤とグラフト共重合体のビニル系重合体セグメント (b) とが共に極性が高いため、グラフト共重合体とオレフィン系熱可塑性樹脂との相溶性は良好である。従って、熱可塑性樹脂組成物の成形体の耐傷つきにくさ、耐摩耗性、耐屈曲性等の機械的物性は良好に維持される。

滑剤がグラフト共重合体組成物又は熱可塑性樹脂組成物の流動性を向上させるので、グラフト共重合体組成物又は熱可塑性樹脂組成物の成形性は向上される。

以下、参考例及び実施例及び比較例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。参考例及び実施例及び比較例における物性測定に用いた試験方法は以下の通りである。

(1) メルトフローレート (MFR) : メルトインデクサー (株) 東洋精機製作所製) を用い、JIS K 7210 に準拠した方法により MFR を測定した。参考例 1 ~ 3、実施例 25、27、比較例 5、12 については測定温度 $230^\circ C$ 、荷重 $21 N$ ($2.16 kgf$) であり、実施例 1 ~ 24、比較例 1 ~ 4、9 ~ 11、13 ~ 16 については測定温度 $230^\circ C$ 、荷重 $98 N$ ($10 kg$) であり、実施例 26、比較例 6 ~ 8、参考例 14 については測定温度 $190^\circ C$ 、荷重 $21 N$ ($2.16 kgf$) である。

(2) 硬度：実施例 1～24、比較例 1～4、9～11、13～16については J I S K 6301 に準拠し、実施例 25、27、比較例 5、12 については J I S K 6758 に準拠し、実施例 26、比較例 6～8 については J I S K 7215 に準拠して硬度を測定した。

(3) ブリード性：ペレットから射出成形機（田端機械工業（株）製）を用いて厚さ 3 mm、一辺 90 mm の正方形プレート試験片を成形した。この試験片を 70℃オープン中に 72 時間放置し、表面（製品外観）に滑剤が浸出（ブリード）したかどうかを目視にて観察し、下記の評価基準で評価した。

◎：ブリードは全くなし。

○：ブリードが僅かにあり。

△：ブリードがあり。

×：激しいブリードがあり。

(4) 耐摩耗性：ブリード性試験で用いた試験片と同じ正方形プレート試験片に、学振式堅牢度摩擦摩耗試験機を用い、6.9 N (700 g) の荷重を乗せ、カナキン 3 号布により 100 回往復摩耗させた。試験片の表面を目視にて観察し、下記評価基準で評価した。

◎：傷跡がほとんど見られない。

○：傷跡がやや目立つ。

△：傷跡が大きく目立つ。

×：傷跡が大きく目立ち、且つ粉状の摩耗粉が多量に発生する。

(5) 傷つきにくさ：ブリード性試験で用いた試験片と同じ正方形プレート試験片に、テーパースクラッチテスター（（株）東洋精機製作所製）を用い、回転中心から 3.5 cm の所に刃先がくるように刃を取り付けて、ターンテーブルを 0.5 r p m の速度で回転させながら、刃に 0.5 N の荷重を掛け試験片に傷をつけた。試験片の表面を観察し、傷つきにくさを下記評価基準で評価した。

◎：傷跡がほとんど見られない。

○：傷跡がやや目立つ。

△：傷跡が大きく目立つ。

×：傷跡が著しく目立つ。

(6) 耐屈曲性：ブリード性試験で用いた試験片と同じ正方形プレート試験片を180度に3回折り返した。表面の折れ皺の程度を観察し、耐屈曲性を下記評価基準で評価した。

◎：折れ皺がほとんど見られない。

○：折れ皺が少し見られる。

△：折れ皺がはっきりと見られる。

×：試験片に亀裂が見られる。

以下の参考例及び表中の略記号は次の物質を表す。

TPO-1：オレフィン系エラストマー（商品名：ミラストマー8030、三井化学（株）製）

TPO-2：オレフィン系エラストマー（商品名：住友TPE3885、住友化学（株）製）

TPO-3：オレフィン系エラストマー（商品名：ミラストマー5030、三井化学（株）製）

TPO-4：オレフィン系エラストマー（商品名：サントプレーン201-87、エー・イー・エスジャパン（株）製）

PE：ポリエチレン（商品名：スミカセンG401、住友化学（株）製）

PP：ポリプロピレン（商品名：サンアロマーPB671A、サンアロマー（株）製）

EPR：エチレン-プロピレン共重合体（商品名：EP07P、日本合成ゴム（株）製）

EEA：エチレン-アクリル酸エチル共重合体（商品名：レクスロンA4200、日本ポリオレフィン（株）製）

EOR：エチレン-オクテン共重合体（商品名：エンゲージ8100、デュポン・ダウ・エラストマー（株）製）

MMA：メタクリル酸メチル

MAA：メタクリル酸

HPMA：メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル

BA：アクリル酸ブチル

St : スチレン

AN : アクリロニトリル

GMA : メタクリル酸グリシジル

OA : オレイン酸アミド (商品名 : アルフロー E-10 : 日本油脂 (株) 製)

Sil-oil : シリコンオイル (商品名 : SH200-12500 : 東レ・
ダウコーニング・シリコン (株) 製)

MEG : ポリエチレングリコールモノメチルエーテル (商品名 : ユニオックス M-550 : 日本油脂 (株) 製)

参考例 1 (グラフト共重合体の製造)

容積 5 リットルのステンレス製オートクレーブに、純水 2500 g を入れ、そこに懸濁剤としてポリビニルアルコール 2.5 g を懸濁させた。EPR 700 g を加え、攪拌し、分散させた。

別途、ラジカル重合開始剤としてジ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド 1.5 g と、ラジカル重合性有機過酸化物として t-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート 9 g を、各々がビニル系単量体として St 100 g、BA 100 g、HPMA 100 g に溶解させた。この溶液をオートクレーブ中に投入し、攪拌した。

オートクレーブの温度を 60~65℃ に調整し、3 時間攪拌することによりラジカル重合開始剤、ラジカル重合性有機過酸化物およびビニル系単量体を EPR 中に含浸させた。含浸されたビニル系単量体、ラジカル重合性有機過酸化物およびラジカル重合開始剤の合計量が添加量の 30 重量%以上になっていることを確認した。重合を完結させるべく、オートクレーブの温度を 70~75℃ に上げ、その温度で 6 時間維持した。水洗および乾燥してグラフト化前駆体を得た。

グラフト化前駆体からテトラヒドロフランでスチレン-アクリル酸ブチル-メタクリル酸ヒドロキシプロピル共重合体を抽出した。重合体の重量平均分子量を GPC (THF 中、スチレン換算) により測定した。重量平均分子量は 20000 であった。

グラフト化前駆体をラボプラストミル-軸押出機 ((株) 東洋精機製作所製)

で180℃にて押し出し、グラフト化反応させることによりグラフト共重合体を得た。

グラフト共重合体を走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製）により観察したところ、グラフト共重合体は粒子径0.3～0.4 μmの真球状樹脂が均一に分散した多相構造型の熱可塑性樹脂であることが分かった。なお、スチレンーアクリル酸ブチルーメタクリル酸ヒドロキシプロピル共重合体のグラフト効率は55重量%であった。

参考例2

容積5リットルのステンレス製オートクレーブに、純水2500gを入れ、懸濁剤としてポリビニルアルコール2.5gを溶解させた。このなかにEORを900g入れ、攪拌し、分散させた。

別途ラジカル重合開始剤としてベンゾイルペルオキシド0.5gと、ラジカル重合性有機過酸化物としてt-ブチルペルオキシメタクリロキシエチルカーボネート3gを、MMA40gとBA20gとMAA40gのビニル系単量体混合物に溶解させた。この溶液をオートクレーブ中に投入し、攪拌した。

オートクレーブを60～65℃に昇温し、2時間攪拌することによりラジカル重合開始剤、ラジカル重合性有機過酸化物およびビニル系単量体をPE中に含浸させた。含浸されたビニル系単量体、ラジカル重合性有機過酸化物およびラジカル重合開始剤の合計量が添加量の30重量%以上になっていることを確認した後、オートクレーブの温度を80～85℃に上げ、その温度で5時間維持して重合を完結させ、水洗および乾燥してグラフト化前駆体を得た。

このグラフト化前駆体からテトラヒドロフランでメタクリル酸メチルーアクリル酸ブチルーメタクリル酸共重合体を抽出した。当該共重合体の重量平均分子量をGPCで測定した（THF中、スチレン換算）。重量平均分子量は80000であった。

ついで、このグラフト化前駆体をラボプラストミルー軸押出機（（株）東洋精機製作所製）で200℃にて押し出し、グラフト化反応させることによりグラフト共重合体を得た。

このグラフト共重合体を走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製）により観察したところ、粒子径0.2～0.3 μm の真球状樹脂が均一に分散した多相構造型の熱可塑性樹脂であった。なお、このときメタクリル酸メチルーアクリル酸ブチルーメタクリル酸共重合体のグラフト効率は90重量%であった。

参考例 3

表1に示した成分および割合に変更して、参考例1と同様の操作でグラフト共重合体を得た。

表1

参考例	1	2	3
組成	EPR:St:BA:HPMA	EOR:MMA:MAA:BA	PP:St:AN:GMA
(重量部)	70:10:10:10	90:4:2:4	50:30:10:10
ビニルセグメントの重量平均分子量	200000	800000	500000
グラフト効率(%)	55	90	80
分散粒径(μm)	0.3～0.4	0.2～0.3	0.3～0.4
MFR(g/10分)	5	10	12

実施例1～10（グラフト共重合体組成物および熱可塑性樹脂組成物の製造）

表2に示した成分および割合でグラフト化前駆体ないしグラフト共重合体と、滑剤としてのオレイン酸アミド又はポリエチレングリコールモノメチルエーテルと、オレフィン系熱可塑性樹脂としてのEEAないしEORとをドライブレンドした後、シリンダー温度180℃に設定されたスクリー径30mmの同軸方向二軸押出機で溶融しつつ混合して、グラフト共重合体組成物および熱可塑性樹脂組成物のペレットを得た。ペレットの物性試験の結果を表2に示す。

実施例11～20（熱可塑性樹脂組成物の製造）

表3に示した成分および割合で、実施例1～13のグラフト共重合体組成物および熱可塑性樹脂組成物、オレフィン系熱可塑性樹脂をドライブレンドした。シリンダー温度180℃に設定されたスクリー径30mmの同軸方向二軸押出機

により、ブレンドを熔融しつつ混合して、熱可塑性樹脂組成物のペレットを得た。ペレットの物性試験の結果を表 3 に示す。

実施例 2 1 ～ 2 4 (熱可塑性樹脂組成物の製造)

表 4 に示した成分および割合で、参考例のグラフト共重合体を含む多段の熔融・混合により実施例 1 1 と同様の操作でオレフィン系熱可塑性樹脂を含む熱可塑性樹脂組成物のペレットを得た。ペレットの物性試験の結果を表 4 に示す。

実施例 2 5 ～ 2 7 (熱可塑性樹脂組成物の製造)

表 5 に示した成分および割合で多段の熔融・混合によりシリンダー温度 2 0 0 °C に設定されたスクリー径 3 0 mm の同軸方向二軸押出機で実施例 1 1 と同様の操作でオレフィン系熱可塑性樹脂を含む熱可塑性樹脂組成物のペレットを得た。ペレットの物性試験の結果を表 5 に示す。

比較例 1 ～ 8

実施例で用いたオレフィン系熱可塑性樹脂単体について物性を試験した。結果を表 6 に示す。

比較例 9 ～ 1 4

表 6 に示した成分及び割合で、グラフト共重合体を含まないオレフィン系熱可塑性樹脂組成物と滑剤とからなる組成物を調製し、その組成物を熔融しつつ混合することによりペレットを得た。ペレットの物性試験の結果を表 6 に示す。

参考例 4

オレフィン系重合体として m P E を用い、ビニル系単量体として S t 及び A N を用い、表 7 に示す配合量にて、参考例 1 と同様にしてグラフト共重合体を得た。このグラフト共重合体の物性を表 7 に示す。

比較例 1 5、1 6 (熱可塑性樹脂組成物の製造)

表 8 に示した組成で、オレフィン系熱可塑性樹脂、グラフト共重合体及びシリ

コーンオイル（滑剤）からなる熱可塑性樹脂組成物を調製し、実施例 11 と同様の操作によりペレットを得た。ペレットの物性試験の結果を表 8 に示す。

以上の結果の比較により、以下のことが明らかとなった。

比較例 1～8 のオレフィン系熱可塑性樹脂では、耐摩耗性及び傷つきにくさが不十分である。オレイン酸アミド、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、シリコンオイルを用いた比較例 9～14 では、耐摩耗性及び傷つきにくさは改善されるが、滑剤の表面移行性がコントロールできずに、ブリード性の結果が非常に悪化した。従って、成形体の外観は長期にわたって維持されないことが明らかとなった。

比較例 15 では、滑剤がシリコンオイルであり、かつグラフト共重合体の極性が比較的低い。この場合、ブリード性が不良であった。

比較例 16 では、グラフト共重合体の極性が比較的高いが、滑剤がシリコンオイルである。この場合、ブリードが発生した。

本発明のグラフト共重合体組成物を用いた実施例 1～27 では、耐摩耗性、傷つきにくさ、ブリード性が良好であった。従って、成形体の外観が長期にわたって維持されることが分かった。MFR についても、実施例 1～27 は比較例より優れており、成形性及び耐屈曲性に優れていることが明らかとなった。

表2

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
グラフト共重合体の種類(参考例番号)	1	2	3	-	-	1	-	-	3	1
グラフト化前駆体の種類(参考例番号)	-	-	-	1	2	-	1	2	-	-
グラフト共重合体又は グラフト化前駆体の添加量(重量部)	80	60	90	60	10	30	10	85	70	10
オレフィン系熱可塑性樹脂の 添加量	EEA添加量 (重量部)		-	-	60	50	-	-	-	50
	EOR添加量 (重量部)		-	-	-	-	80	-	10	-
OA 添加量(重量部)	20	40	10	40	30	20	-	-	-	-
MEG添加量(重量部)	-	-	-	-	-	-	10	15	20	40
ブリード性	◎	○	◎	○	◎	◎or○	◎	◎or○	◎	○
耐摩耗性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎or○	◎
傷つきにくさ	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
折れ皺	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
MFR(g/10分)	5	10	2	10	20	20	30	8	4	40
硬度	79	70	82	70	87	83	80	70	80	80

表3

実施例			11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
オレフィン系 熱可塑性樹脂の 添加量 (重量部)	種 類	TPO-1	90	-	-	-	-	90	-	-	-	-	
		TPO-2	-	85	-	-	90	-	90	-	-	-	
		TPO-3	-	-	70	-	-	-	-	-	70	-	80
		TPO-4	-	-	-	80	-	-	-	-	-	60	-
組成物の種類(実施例番号)			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
添加量(重量部)			10	15	30	20	10	10	10	30	20	20	
ブリード性			◎	○	◎	◎or○	◎	◎or○	◎	◎or○	◎	○	
耐摩耗性			◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎or○	◎	
傷つきにくさ			◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
折れ皺			◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
MFR(g/10分)			11	160	40	120	110	15	140	50	115	40	
硬度			85	85	65	90	87	85	85	65	90	66	

表4

実施例			21	22	23	24
オレフィン系 熱可塑性樹脂の 添加量(重量部)	種類	TPO-1	90	-	-	-
		TPO-2	-	80	-	
		TPO-3	-	-	80	90
		EEA	3	3	3	
グラフト共重合体(参考例番号)			2	-	1	3
添加量(重量部)			5	-	10	10
組成物の種類(実施例番号)			-	1	3	8
添加量(重量部)			-	10	10	5
OA 添加量(重量部)			2	-	-	-
MEG添加量(重量部)			-	7	-	-
ブリード性			◎	◎	◎	◎
耐摩耗性			◎	◎or○	◎or○	◎or○
傷つきにくさ			◎	◎or○	◎or○	◎or○
折れ皺			◎	◎	◎	◎
MFR(g/10分)			13	120	25	25
硬度			85	85	68	68

表5

実施例			25	26	27
オレフィン系熱可塑性樹脂の 添加量(重量部)	種類	PP	90	—	80
		PE	—	80	—
		EEA	—	10	5
グラフト共重合体(参考例番号)			3	2	1
添加量(重量部)			8	8	12
OAの添加量(重量部)			2	—	—
MEGの添加量(重量部)			—	2	—
ブリード性			◎	○	○
耐摩耗性			◎	◎	◎
傷つきにくさ			◎	◎	◎
MFR(g／10分)			9	5	9
硬度			88	56	88

表6

比較例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
オレフィン系 熱可塑性樹脂 添加量 (重量部)	種 類														
	TPO-1	100	-	-	-	-	-	-	-	92	-	-	-	-	92
	TPO-2	-	100	-	-	-	-	-	-	-	98	-	-	-	-
	TPO-3	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	80	-	-	-
	TPO-4	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	95	-
	PP	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	97	-	-
	PE	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-
	EEA	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-
	EOR	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	15	-	-	-
OA添加量(重量部)		-	-	-	-	-	-	-	-	8	2	5	3	-	-
MEG添加量(重量部)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	8
グリッド性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	△	×	×	△	×
耐摩耗性		×	×	×	△	○	○	×	×	◎	○	◎	◎	◎	◎
傷つきにくさ		△	△	△	○	○	○	×	×	◎	○	○	○	△	○
折れ皺		◎	◎	◎	◎	-	-	◎	◎	○	◎	○	-	△	△
MFR(g/10分)		3	60	14	50	7	4	20	5	8	100	20	20	60	12
硬度		85	85	46	91	90	57	95	75	85	65	55	88	90	85

表7

参考例	4
組成	mPE:St:AN
(重量部)	70:20:10
ビニルセグメントの 重量平均分子量	200000
グラフト効率(%)	70
分散粒径(μm)	0.3~0.4
MFR(g/10分)	10

表8

比較例			15	16
オレフィン系 熱可塑性樹脂の 添加量(重量部)	種類	TPO-1	90	-
		TPO-2	-	80
		EEA	-	8
種類(参考例番号)			-	1
添加量(重量部)			-	10
種類(比較例番号)			13	-
添加量(重量部)			-	-
シリコンオイル 添加量(重量部)			2	2
ブリード性			×	△
耐摩耗性			○	○
傷つきにくさ			△	△
折れ皺			○	○
MFR(g/10分)			13	120
硬度			83	85

請求の範囲

1. グラフト共重合体組成物であって、

脂肪酸アミド及びアルキレンオキサイド誘導体の少なくとも一つからなる滑剤と、

第1の重合体セグメントの粒子が第2の重合体セグメント中に分散された多相構造を有する、主成分としてのグラフト共重合体とからなり、前記粒子の直径が $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ であることと、前記第1の重合体セグメントが、オレフィン系重合体セグメント(a)及びビニル系重合体セグメント(b)の内の一方であり、前記第2の重合体セグメントがその他方であることと、前記ビニル系重合体セグメント(b)が、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸グリシジル、及びヒドロキシル基含有ビニル単量体からなる群より選択される少なくとも1種のビニル系単量体から形成されることとを特徴とするグラフト共重合体組成物。

2. 前記滑剤が1～50重量%であり、前記グラフト共重合体が50～99重量%である請求項1に記載のグラフト共重合体組成物。

3. 前記グラフト共重合体が、

オレフィン系重合体を水中に懸濁させて、前記オレフィン系重合体の粒子を含む懸濁液を調製し、

ビニル系単量体、ラジカル重合性有機過酸化物及びラジカル重合開始剤からなる溶液を前記懸濁液に加え、

前記ビニル系単量体、前記ラジカル重合性有機過酸化物及び前記ラジカル重合開始剤を、前記オレフィン系重合体の粒子中に含浸させ、

前記オレフィン系重合体の粒子中で前記ビニル系単量体と前記ラジカル重合性有機過酸化物とを共重合して前駆体を合成し、

前記前駆体を溶融しつつ混合することで得られたものであることを特徴とする請求項1又は2に記載のグラフト共重合体組成物。

4. 前記前駆体の熔融は120℃～250℃で行なわれることを特徴とする請求項3に記載のグラフト共重合体組成物。

5. 熱可塑性樹脂組成物であって、

主成分としてのオレフィン系熱可塑性樹脂と、

グラフト共重合体組成物とを含み、当該グラフト共重合体組成物が、

脂肪酸アミド及びアルキレンオキサイド誘導体の少なくとも一つからなる滑剤と、

第1の重合体セグメントの粒子が第2の重合体セグメント中に分散された多相構造を有する、主成分としてのグラフト共重合体とからなり、前記粒子の直径が0.001～10μmであることと、前記第1の重合体セグメントが、オレフィン系重合体セグメント(a)及びビニル系重合体セグメント(b)の内の一方であり、前記第2の重合体セグメントがその他方であることと、前記ビニル系重合体セグメント(b)が、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸グリシジル、及びヒドロキシル基含有ビニル単量体からなる群より選択される少なくとも1種のビニル系単量体から形成されるものである、熱可塑性樹脂組成物。

6. 前記オレフィン系熱可塑性樹脂が50～99.5重量部であり、前記グラフト共重合体組成物が0.5～50重量部である請求項5に記載の熱可塑性樹脂組成物。

7. 前記滑剤が1～50重量%であり、前記グラフト共重合体が50～99重量%である請求項5に記載の熱可塑性樹脂組成物。

8. グラフト共重合体組成物の成形体であって、前記グラフト共重合体組成物が

脂肪酸アミド及びアルキレンオキサイド誘導体の少なくとも一つからなる滑剤と、

第1の重合体セグメントの粒子が第2の重合体セグメント中に分散された多相構造を有する、主成分としてのグラフト共重合体とからなり、前記粒子の直径が $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ であることと、前記第1の重合体セグメントが、オレフィン系重合体セグメント(a)及びビニル系重合体セグメント(b)の内的一方であり、前記第2の重合体セグメントがその他方であることと、前記ビニル系重合体セグメント(b)が、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸グリシジル、及びヒドロキシル基含有ビニル単量体からなる群より選択される少なくとも1種のビニル系単量体から形成されるものであることを特徴とする前記成形体。

9. 前記滑剤が1～50重量%であり、前記グラフト共重合体が50～99重量%である請求項8に記載の成形体。

10. 熱可塑性樹脂組成物の成形体であって、前記熱可塑性樹脂組成物は主成分としてのオレフィン系熱可塑性樹脂と、グラフト共重合体組成物とを含み、前記グラフト共重合体組成物が、

脂肪酸アミド及びアルキレンオキサイド誘導体の少なくとも一つからなる滑剤と、

第1の重合体セグメントの粒子が第2の重合体セグメント中に分散された多相構造を有する、主成分としてのグラフト共重合体とからなり、前記粒子の直径が $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ であることと、前記第1の重合体セグメントが、オレフィン系重合体セグメント(a)及びビニル系重合体セグメント(b)の内的一方であり、前記第2の重合体セグメントがその他方であることと、前記ビニル系重合体セグメント(b)が、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸グリシジル、及びヒドロキシル基含有ビニル単量体からなる群より選択される少なくとも1種のビニル系単量体から形成されるものであることを特徴とする前記成形体。

11. 前記オレフィン系熱可塑性樹脂が50～99.5重量部であり、前記グラ

フト共重合体組成物が 0.5 ～ 50 重量部である請求項 10 に記載の成形体。

12. 前記滑剤が 1 ～ 50 重量%であり、前記グラフト共重合体が 50 ～ 99 重量%である請求項 10 に記載の成形体。

13. グラフト共重合体組成物の製造方法であって、

オレフィン系重合体を水中に懸濁させて、前記オレフィン系重合体の粒子を含む懸濁液を調製する工程と、

ビニル系単量体、ラジカル重合性有機過酸化物及びラジカル重合開始剤からなる溶液を前記懸濁液に加える工程と、

前記ビニル系単量体、前記ラジカル重合性有機過酸化物及び前記ラジカル重合開始剤を、前記オレフィン系重合体の粒子中に含浸させる工程と、

前記オレフィン系重合体の粒子中で前記ビニル系単量体と前記ラジカル重合性有機過酸化物とを共重合して前駆体を合成する工程と、

前記前駆体を溶融しつつ混合する工程とを備える方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11934

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L51/06, 23/00, C08K5/20, 5/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L51/06, 23/00, C08K5/20, 5/06, C08F255/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-44766 A (NOF Corp.), 15 February, 2000 (15.02.00), Claims; Par. No. [0029] (Family: none)	1-13
X	JP 10-7874 A (NOF Corp.), 13 January, 1998 (13.01.98), Claims; Par. No. [0038] (Family: none)	1-4, 8, 9, 13
A	JP 2000-234004 A (NOF Corp.), 29 August, 2000 (29.08.00), Claims (Family: none)	1-13
A	JP 2000-281730 A (NOF Corp.), 10 October, 2000 (10.10.00), Claims (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
20 February, 2003 (20.02.03)Date of mailing of the international search report
04 March, 2003 (04.03.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11934

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-11141 A (NOF Corp.), 16 January, 2001 (16.01.01), Claims (Family: none)	1-13
A	JP 11-209541 A (Fujikura Ltd.), 03 August, 1999 (03.08.99), Claims (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C 0 8 L 5 1 / 0 6 , 2 3 / 0 0 , C 0 8 K 5 / 2 0 , 5 / 0 6

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C 0 8 L 5 1 / 0 6 , 2 3 / 0 0 , C 0 8 K 5 / 2 0 , 5 / 0 6 , C 0 8 F 2 5 5 / 0 0

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-44766 A (日本油脂株式会社) 2000. 02. 15 , 特許請求の範囲、【0029】段落 (ファミリーなし)	1-13
X	JP 10-7874 A (日本油脂株式会社) 1998. 01. 13 , 特許請求の範囲、【0038】段落 (ファミリーなし)	1-4, 8, 9, 13
A	JP 2000-234004 A (日本油脂株式会社) 2000. 08. 29 , 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2000-281730 A (日本油脂株式会社) 2000. 10. 10 , 特許請求の範囲	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 0 . 0 2 . 0 3

国際調査報告の発送日

04.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中島 庸子

4 J

8 4 1 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 5

